



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 36 078 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 36 078.8
㉑ Anmeldetag: 30. 10. 91
㉒ Offenlegungstag: 6. 5. 93

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 G 81/00
C 08 G 69/46
C 08 G 69/48
C 08 G 18/60
C 08 L 77/00
C 09 J 177/00
D 01 F 6/80
// C08G 18/80,18/10,
18/83,C08J 5/00,5/18
(C08L 77:00,
75:00)C09J 5/06

DE 41 36 078 A 1

⑦① Anmelder:
Institut für Technologie der Polymere, O-8012
Dresden, DE

⑦② Erfinder:
Lehmann, Dieter, Dr., O-8029 Dresden, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von schnell aufkondensierten (Co-) Polyamiden

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schnell aufkondensierten (Co-)Polyamiden durch reaktive Kopplung. Es werden Polymere mit definiert einstellbaren Lösungs- und Schmelzeviskositäten erhalten. Je nach Art und Menge an eingesetztem Koppler werden lineare, verzweigte oder vernetzte (Co-)Polyamide erhalten. Die Erfindung beinhaltet ferner solche schnell aufkondensierten (Co-)Polyamide sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern und als Schmelzkleber.

DE 41 36 078 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schnell aufkondensierten (Co-)Polyamiden in der Schmelze, die zur Fadenbildung, zur Spritzgußverarbeitung, als Extrusionstypen und als Schmelzkleber eingesetzt werden können.

Polyamide werden in großen Mengen in reiner Form oder modifiziert zu Fasern, Kunststoff-Formteilen, Folien sowie als Hilfsstoff in einer Vielzahl von Anwendungen wie z. B. Schmelzkleber eingesetzt. Die Polyamid-synthese erfolgt aus Lactamen über kationische, hydrolytische und anionische Aufbaureaktionen sowie über Polykondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren, Aminocarbonsäuren oder Derivaten davon (Viehweg, Müller; Kunststoff-Handbuch, Bd. VI, S. 11 ff., Carl-Hanser-Verlag München, 1966).

Bei den Synthesen werden verfahrensbedingt Polymerisationsgrade/Molekulargewichte erreicht, die kommerziellen Ansprüchen genügen. Höhere Molekulargewichte werden z. B. über thermische Nachpolykondensation in der Festphase realisiert.

In der DE-OS 38 31 707 werden ein Verfahren zur beschleunigten Polyamidherstellung während der Schmelzpolykondensation unter Verwendung von Aminocaprolactam und/oder Lysin-Komponenten und unter Zusatz von Katalysatoren, sowie auch eine beschleunigte Festphasen-Nachpolykondensation der katalysatorhaltigen (Co-)Polyamide sowie die nach Verfahren hergestellten Polyamide beschrieben.

Die DE-OS 38 31 708 beschreibt ein Verfahren zur Festphasen-Nachpolykondensation von (Co-)Polyamiden, welche geringe Mengen an Lysin-Komponenten und dazu etwa äquivalente Mengen einer Polycarbonsäure eingebaut enthalten. Es werden in verkürzter Reaktionszeit thermoplastisch verformbare, leicht verzweigte, aliphatische (Co-)Polyamide mit erhöhter Schmelzeviskosität und ausgeprägter Strukturviskosität erhalten. Um entsprechende Eigenschaften zu erreichen, sind trotzdem Reaktionszeiten bis zu mehreren Stunden notwendig. Die Polyamide werden in dieser zweiten, energieintensiven Verfahrensstufe thermisch über einen längeren Zeitraum belastet.

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur schnellen Aufkondensation von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden in der Schmelze zu entwickeln, das im Rühr-(Kessel-)Reaktor und/oder im (Reaktions-)Extruder durchführbar ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, über eine definierte, schnelle Kopplungsreaktion Oligo- und/oder (Co-)Polyamide in Schmelze nach einem neuartigen Verfahren aufzukondensieren.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß thermoplastisch verarbeitbare Oligo- und/oder (Co-)Polyamide mit mindestens einer freien Amino- und/oder Carbonsäure-Endgruppe in der Schmelze mit thermoplastisch verarbeitbaren Oligo- und/oder Polyurethanen in reiner Form oder im Gemisch mit anderen thermoplastisch verarbeitbaren Oligo- und/oder Polyurethanen in festem oder geschmolzenem Zustand oder in einem inerten Lösungsmittel gelöst oder dispers verteilt unter guter Vermischung der Komponenten umgesetzt werden. Vorteilhaft ist es, die thermoplastisch verarbeitbaren Oligo- und/oder (Co-)Polyamide im Verhältnis pro Äquivalent an freien Amino- und/oder Carbonsäure-Endgruppen im Oligo- und/oder (Co-)Polyamid zu 0,1 bis 2 Äquivalenten an verkappten Isocyanatgruppen in der Oligo-/Polyurethankomponente umzusetzen. Dadurch werden definiert aufkondensierte (Co-)Polyamide mit einstellbaren linearen und/oder verzweigten bis zu vernetzten Strukturen in einer Zeitspanne von 0,1 bis 10 Minuten hergestellt. Lineare oder nur wenig verzweigte, aufkondensierte (Co-)Polyamide entstehen bei einem Umsetzungsverhältnis von einem Äquivalent an Amino- und/oder Carbonsäure-Endgruppen im Oligo- und/oder (Co-)Polyamid zu 0,3 bis 1,1, vorzugsweise von 0,7 bis 1,0, Äquivalenten an als Oligo- und/oder Polyurethan verkappten Isocyanat-Gruppen der eingesetzten Oligo- und/oder Polyurethankomponente. Gleichmäßig verzweigte oder vernetzte, aufkondensierte (Co-)Polyamide werden bei einem Umsetzungsverhältnis von einem Äquivalent an Amino- und/oder Carbonsäure-Endgruppen im Oligo- und/oder (Co-)Polyamid zu größer als 1,1 Äquivalenten an als Oligo- und/oder Polyurethan verkappten Isocyanat-Gruppen der eingesetzten Oligo- und/oder Polyurethankomponente erhalten.

Die erhaltenen (Co-)Polyamide weisen eine höhere Lösungsviskosität und eine höhere Schmelzeviskosität auf.

Der Vorteil des Verfahrens besteht in einer kurzen Zeitspanne, die für die Aufkondensation im Anschluß an die Synthese oder während der Verarbeitung erforderlich ist.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem genannten Verfahren hergestellten (Co-)Polyamide sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern und als Schmelzkleber.

Nachstehend soll die Erfindung an mehreren Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

In einem ZSK-30/Werner & Pfleiderer werden 4 kg/h PA-6 (MW = 22 600) bei 300 U/min und ein Oligo-Urethan als Kopplerkomponente mit umgerechnet

-a) 90 mmol verkappten Diisocyanat-Einheiten pro h

-b) 180 mmol verkappten Diisocyanat-Einheiten pro h

in der Schmelze umgesetzt. Die Schmelze wird vor der Düse vakuumentgast. Neben dem Drehmomentanstieg wurden folgende Werte für die relative Lösungsviskosität η_{rel} (konz. H_2SO_4 , 25°C, 200 mg/20 ml) erhalten:

— PA-6 ohne Kopplerkomponente $\eta_{rel} = 2,55$

— Versuch a) PA-6 (Gmmol) : Koppler-Einheiten im Oligo-Urethan = 1 : 0,5 $\eta_{rel} = 2,90$

— Versuch b) PA-6 (Gmmol) : Koppler-Einheiten im Oligo-Urethan = 1 : 1 $\eta_{rel} = 3,43$

Beispiel 2

In einem ZSK-30 /Werner & Pfleiderer werden 4 kg/h PA-6 (MW = 22 600) bei 300 U/min aufgeschmolzen und in die Schmelze ein Oligo-Urethan, gelöst in N,N-Dimethylacetamid, in folgenden Mengen:

-a) 90 mmol verkappte Diisocyanat-Einheiten pro h

-b) 180 mmol verkappte Diisocyanat-Einheiten pro h

zudosiert. Die Schmelze wird vor der Düse vakuumtast. Neben dem Drehmomentanstieg wurden folgende η_{rel} -Werte (konz. H_2SO_4 ; 25°C, 200 mg/20 ml) erhalten:

— PA-6 ohne Kopplerkomponente $\eta_{rel} = 2,55$

— Versuch a) PA-6 (Gmmol) : Koppler-Einheiten im Oligo-Urethan = 1 : 0,5 $\eta_{rel} = 2,93$

— Versuch b) PA-6 (Gmmol) : Koppler-Einheiten im Oligo-Urethan = 1 : 1 $\eta_{rel} = 3,45$

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schnell aufkondensierten Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden, **dadurch gekennzeichnet**, daß thermoplastisch verarbeitbare Oligo- und/oder (Co-)Polyamide mit mindestens einer freien Amino- und/oder Carbonsäure-Endgruppe in der Schmelze mit thermoplastisch verarbeitbaren Oligo- und/oder Polyurethanen unter guter Vermischung der Komponenten umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastisch verarbeitbaren Oligo- und/oder Polyurethane in reiner Form oder im Gemisch mit anderen thermoplastisch verarbeitbaren Oligo- und/oder Polyurethanen eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastisch verarbeitbaren Oligo- und/oder Polyurethane in festem oder geschmolzenem Zustand oder in einem inerten Lösungsmittel gelöst oder dispers verteilt eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß thermoplastisch verarbeitbare Oligo- und/oder (Co-)Polyamide mit thermoplastisch verarbeitbaren Oligo- und/oder Polyurethanen im Verhältnis pro Äquivalent an freien Amino- und/oder Carbonsäure-Endgruppen im Oligo- und/oder (Co-)Polyamid zu 0,1 bis 2 Äquivalenten an verkappten Isocyanat-Gruppen in der Oligo- und/oder Polyurethankomponente umgesetzt werden.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß thermoplastisch verarbeitbare Oligo- und/oder (Co-)Polyamide mit thermoplastisch verarbeitbaren Oligo- und/oder Polyurethanen im Verhältnis von einem Äquivalent an Amino- und/oder Carbonsäure-Endgruppen im Oligo- und/oder (Co-)Polyamid zu 0,3 bis 1,1, vorzugsweise von 0,7 bis 1,0, Äquivalenten an als Oligo- und/oder Polyurethan verkappten Isocyanat-Gruppen der eingesetzten Oligo- und/oder Polyurethankomponente umgesetzt werden.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß thermoplastisch verarbeitbare Oligo- und/oder (Co-)Polyamide mit thermoplastisch verarbeitbaren Oligo- und/oder Polyurethan im Verhältnis von einem Äquivalent an Amino- und/oder Carbonsäure-Endgruppen im Oligo- und/oder (Co-)Polyamid zu größer als 1,1 Äquivalenten an als Oligo- und/oder Polyurethan verkappten Isocyanatgruppen der eingesetzten Oligo- und/oder Polyurethankomponente umgesetzt werden.

7. (Co-)Polyamide, hergestellt nach Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7.

8. Verwendung der (Co-)Polyamide, hergestellt nach Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern und als Schmelzkleber.

- Leerseite -